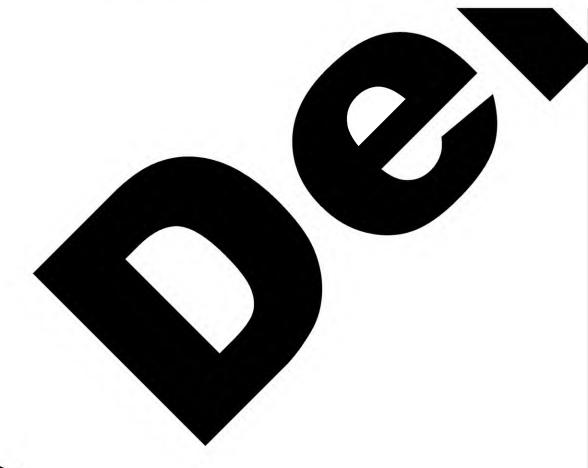
Approved For Release STAT 2009/08/19 :

CIA-RDP88-00904R000100120



Approved For Release 2009/08/19 :

CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция Организации Объединенных Наций по применению атомной энергии в мирных целях

A/CONF/15/P/2206 USSR ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

PACHPELENEHUE OCKONOUHAX ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭФИРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

В.М. Вдовенко

Отделение урана и плутония от осколков деления представляет собой трудную и важную задачу прикладной радиохимии. В настоящее темя наиболее перспективными являются, по-видимому, экстракционные схемы переработки облученных материалов. Промышленная переработка руд и концентратов производится главным образом также методами экстракции. Поэтому знание распределения осколков деления и возможных примесей между двумя жидкими фазами имеет первостепенное значение. В докладе Брюса (Т) на Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1955 г. был подробно освещен вопрос о поведении осколков при экстракции урана и плутония трибутилфосфатом и метилизобутилкетоном.

В настоящей работе приводятся некоторые данные о поведении осколков при экстракции урана и плутония диэтиловым и дибутиловым эфиром.

Как известно, подавляющая часть у и β — активности после наиболее выгодной ІОО-дневной выдержки облученного урана принадлежит немногим осколкам (2): цирконию, ниобию, рутению, элементам группы редких земель, барию, стронцию, цезию.

В производственных растворах могут также присутствовать элементы, которые применяются в качестве реактивов и попадают как
примеси с реактивами и как продукты коррозии аппаратуры.

Обычно уран и плутоний экстрагируются эфирами в виде нитратов. В литературе описаны (3,4,5) случаи извлечения некоторых элементов из азотнокислых растворов диэтиловым эфиром. Известно, что коэффициенты распределения большинства элементов между их водными растворами и диэтиловым эфиром невелики, но могут быть повышены добавлением азотной кислоты и высализателя.

25 YEAR RE-REVIEW

Так как уранилнитрат относится к числу элементов, имеющих наибольшие коэффициенты распределения, то его извлечение диэтиловым эфиром использовалось для очистки урана от некоторых элементов (6).

В литературе упоминается (7) о возможности переработки облученного урана методом эфирной экстракции, но более подробные исследования в этом направлении неизвестны. Основой метода является хорошее извлечение шестивалентных урана и плутония органическим растворителем в отличие от весьма малого извлечения большинства примесей и осколков деления.

Нами проводилось изучение поведения различных элементов при экстракции из азотнокислых растворов диатиловым эфиром путем встрякивания равных объемов приготовленного водного раствора и диатилового эфира в течение 5 мин. После I2-часового отстаивания отбиралась проба органического раствора, к которой добавлялось некоторое количество дистилированной воды, после чего эфир испарялся. Водный реэкстракт упаривался досуха, сухой остаток прокаливался и взвешивался. Большая точность определений обуславливалась большими — 350 мл — объемами равновесных растворов. Водная фаза в целях лучшего извлечения нитратов содержала высаливатель и имела состав: нитрат аммония 8,0 м, азотная кислота I,4 м, исследуемый нитрат ~ 0,1 м. Во второй серии опытов в качестве высаливателя использовался нитрат алюминия, и раствор имел состав: нитрат алюминия 6,0 м, азотная кислота I,3 м,исследуемый нитрат ~ 0,1 м. Результать опытов приведены в табл. 1.

Таблица І

Коэффициенты распределения некоторых нитратов между диэтиловым эфиром и водными растворами в присутствии высаливателя

Элемент	Коэффициент распре Коэффициент распре	деления в присутствии $A (NO_3)_3$
U Pu ^v Th Zr Bi	2,3 I,5 3,4.10 ⁻³ I,1.10 ⁻³ 3,1.10 ⁻⁴	208 0,32 1,1.10 ⁻² 2,1.10 ⁻²

1	2	3	
Fe III Fe III Fo III Co Ni Ba Zna Na K Mg Ca Ala III Struit S	\(\begin{align*} \langle \begin{align*} \lang	1,7.10 ⁻³ 1,0.10 ⁻³ 8,2.10 ⁻⁴ 3,10 ⁻⁴ 2.10 ⁻⁴	

 $^{^{*}}$) Объем фаз равнялся 3О мл.

Из приведенных данных следует, что коэффициенты распределения большинства нитратов весьма малы. Наибольшие, коэффициенты распределения при использовании в качестве высаливателя нитрата аммония наблюдаются для урана и плутония ($\alpha \sim 2$), меньше для тория $\alpha = 3.4.10^{-3}$, циркония $\alpha = 1.1.10^{-3}$ и коэффициенты распределения $\alpha \sim 10^{-4}$ отмечены для прочих исследованных нитратов.

Высаливающее действие нитрата алюминия много больше, чем высаливающее действие нитрата аммония; коэффициенты распределения нитратов возрастают на 1-2 порядка.

Полученные данные подтверждаются данными по экстракции дизтиловым эфиром отдельных осколков без носителей, приведенными в табл. 2.0 пыты заключались во встряхивании равных объемов растворителя и исходного водного раствора. Последний готовился добавлением к 3,5 м раствору нитрата кальция определенных количеств азотной кислоты и радиоактивного препарата. В этих опытах наибольшие коэффициенты распределения отмечены для шестивалентного церия и циркония, наименьшие — для цезия и рубидия. Коэффициенты распределения осколков возрастают с повышением кислотности исходного раствора. Как показали опыты, присутствие небольших количеств — порядка 0, I м — уранилнитрата практически не сказывается на величине коэффициентов респределения осколочных элементов.

Извлечение отдельных осколков деления возрастает в присутствии окислителя — бихромата калия. В табл. З приведены коэффициенты распределения церия и рутения при экстракции из раствора состава: уранилнитрат $\sim 0,5$ М, азотная кислота $\sim 0,8$ М, нитрат натрия $\sim 1,2$ М. При добавлении окислителя степень извлечения церия и рутения возрастает примерно на один порядок, тогда как извлечение $\mathbb{Z}_{\mathbb{Z}}$ остается практически тем же. В отсутствие азотной кислоти даже значительное количество высаливателя не способствует заметно извлечению нитратов. Сравнение величины извлечения церия и циркония из их $\sim 0,1$ М растворов в присутствии азотной кислоты или нитрата аммония приводится в табл. 4. Если при концентрации азотной кислоты ~ 4 М наблюдаются коэффициенты распределения порядка $\sim 10^{-2}$, то при концентрациях нитрата аммония ~ 4 М коэффициенты распределения имеют величину менее $\sim 10^{-4}$.

Приведенные данные говорят о том, что для увеличения извлечения урана с хорошей очисткой выгоднее использовать добавление неизвлекаемых нитратов, чем азотной кислоты. Поэтому для дальнейшей работы использовались исходные растворы, соде ржащие большие количества высаливателей и небольшие количества азотной кислоты.

Была исследована очистка урана и плутония при проведении ряда последовательных операций по так называемому восстановительному варианту. Исходный раствор имел состав: уранилнитрат — 0,42 М, нитрат аммония 8,7 М, азотная кислота 1,5 М, азотнокислый

Коэффициенты распределения осколочных элементов между диэтиловым эфиром и водным раствором с высаливателем при разных кислотностях исходного раствора

	8 8	I.10-3	I.10 ⁻³	2.10-3	3.10-3	6.10-3		1.10 ⁻²		
	Σ_{τ}	4.10-3	I.10-2	I.10-2	3.10-2	7.10-2		2.10-2		_
	(le +4	3.10-2		8.10-2		I-OI'I	3,10-I	ы		
	Ξu	I.10-4		3.IO-4		4.IO-4	8.10-4	I.10-3		
ределения	>-	I.10-4	2.10-4	4.IO-4			I.10 ⁻³			
Коэффициенты распределения	(le+3	7.10-4	×	4.IO-4		9.IO ⁻³	1,10-2			
Коэффицие	La	I.IO-4	I.10-4	2.10-4		3.10-4		4.10-4		
	25	3,10-4		8.IO-4		I.10-3		I.10 ⁻³		
	RB	2.10-5		3.IO ⁻⁵	6.IO ⁻⁵	I.10-4	2.10-4 I.10-4		2,10-4	
	િક	5-01.2	3.10-5	4.10-5	5.10-5	9.IO-5	2.10 ⁻⁴ 6.10 ⁻⁵	2-01.7	8.10-5 I.10-4	
Концентрация	CIOTH B MCXOH- HOM PSCTBOPSM	0,32	0,65	66,0	1,33	I,68	2,03 2,40		3,15 3,58	

Таблица 3

Коэффициенты распределения некоторых осколочных элементов между диэтиловым эфиром и водным раствором в присутствии бихромата калия и без него

Концентрация бихро-	Коэффициенты распределения				
33 3 10 111111 11	l'e	Ru	$\mathbb{Z}_{\mathcal{I}}$		
0,03	9.10-3	1.5.10 ⁻¹	10-2		
отсутствует	3.10-4	1.10-2	10 ⁻²		

Таблица 4

Коэффициенты распределения церия и циркония при экстракции диэтиловым эфиром в присутствии азотной кислоты или нитрата аммония

Концентра- ция кисло-	Концентра- ция нитра-	ия нитра-				
ты в исход- ном раство- ре, М	та аммо- ния в ис- ходном раство ре, П	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴	Zı		
7,0		I,4.10 ⁻¹	-	3,4.10-2		
5,6		6,4.IO ⁻²	1,0	-		
3,5		2,5.10 ⁻²	0,7	6,9.10-4		
Ι,4		I.10 ⁻²	0,1	I,6.10 ⁻⁴		
0,14		5.10 ⁻³				
.0	-	IO ⁻⁴		<1,5.10 ⁻⁴		
	4,I	IO ⁻⁴	1	< IO ⁻⁴		
	I,6	10-4		< 10-4		
	0,4	10-4		< 10 ⁻⁴		

гидразин О,І М. Из раствора, в котором плутоний находился в восстановленном состоянии, 6-кратным объемом диэтилового эфира извлекался уран. К оставшемуся водному раствору с практически тем же составом осколочной активности добавлялся бихромат калия для разрушения восстановителя и окисления плутония. Затем аналогичным образом извлекался плутоний.

Коэффициент очистки плутония от β - активности в результате проведения окислительной экстракции имел величину 90, от γ - активности - 50. Радиохимический состав осколочной активности в исходном водном растворе и эфирных растворах урана и плутония приведен в табл. 5.

Изучалась также очистка урана и плутония по так называемому окислительному варианту, т.е. путем совместного извлечения урана и шестивалентного плутония и последущего их разделения. Экстракция велась из раствора состава: уранилнитрат I,25 M, азотная кислота 2,0 M. Полученный эфирный раствор урана и плутония пропускался через восстановительный раствор состава: нитрат аммония 8,0 M, нитрат гидразина 0,2 M. Всего проводилось три последовательных цикла очистки плутония и коэффициенты очистки плутония от 7- активности составили соответственно ~ 40, ~ 40 и~20.

Аналогичные опыты проводились с использованием в качестве исходных расторов с высаливателем — нитратом натрия. Примерный радиохимический состав исходного раствора, эфирного раствора после восстановительной реэкстракции плутония и водного плутониевого реэкстракта приведен в табл.6. Из этих данных, а также из данных табл.5 видно, что подавляющая часть осколочной активности органической фазы принадлежит цирконию и рутению.

Очистка органической фазы повышается при промывке ее слабокислыми водными растворами высаливаетля. Результаты исследований показывают эффективность метода экстракции диэтиловым эфиром для целей очистки урана и плутония от осколков деления и от примесей. Подобные исследования проводились с использованием в качестве экстрагента дибутилового эфира с четыреххлористым угле родом (15об.%) Было изучено поведение осколков деления при экстракции урана и плутония указанкой смесью.

Таблица 5

Радиохимический состав осколочной активности при экстракционном выделении урана и плутония с помощью диэтилового эфира по восстановительному варианту

	Радио	кими ческий	состав акти	вности в %	от су	ммарной	
Элемент	Искодного рас- твора		Эфирногс урана пос новительн ции		Эфирного ра- створа плуто- ния после окислитель- ной экстрак- ции		
	no B	no y	no 3	nox	no B	no y	
Zi Nb Ru Ce UX Ba Si Y	44 0,6 4,8 27 0,2 I,0 I7 I,0	89 6,0 3,8 I,4 2,I I,0	7I 0,I2 3,8 I5 0,2 0,6 4,9 2,I	93 3,5 3,0 0,5 2,3 0,8	28 3,0 35 28 0,2 - 3,2 3,5	80 I,0 24 0,45 I,0	
	* **						

Таблица 6

Примерный радиохимический состав осколочной активности при проведении ряда последовательных операций выделения и очистки урана и плутония путем экстракции диэтиловым эфиром

	Pa.	циохим	ический со	став а	ктивност	и в % (от сум	марной		
Элемент	Исходно- го рас- твора		створа у и плутон после ок	Эфирного ра- створа урана и плутония после окисли- тельной эк-		Эфирного раствора урана пос- ле восста- новительной резкстракции		Водного реэкстрак- та плуто- ния		
	B	8	В	2	B	1 8"	В	x		
_ 1	1 2	3	4	5	6	7	8	9		
NB	20	50	I	5	I	30	6	20		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Z\tau$	20	40	I 5	45	15	20	20	50
Ru	6	4	80	50	80	50	7C	30
P. 3.	55	5	5	3	5	I	5	0,1
\$r	15	0	0,1	0	0,1	0	0,1	Ó

Таблица 7

Зависимость коэффициента очистки урана от χ — активности при экстракции смесью дибутилового эфира с четыреххлористым углеродом от кислотности исходного раствора

Концентрация азотной кисло- ты в исходном растворе, М	Коэфрициент очистки от У- активности на едини- цу веса урана
0,25	2000
0,5	400
I,0	100

Так как такая смесь обладает сравнительно слабой экстракционной способностью, то ее применение требует использования высококонцентрированных по нитратам исходных растворов.

Исследовалась экстракция I2-кратным объемом указанного растворителя из водного раствора, насыщенного по уранилнитрату (ЗМ), при которой извлекается около 35% урана. Величина очистки от осколков деления сильно зависит от кислотности исходного раствора, как видно из табл.7. Поэтому использование исходных растворов с концептрацией азотной кислоты свыше I М невыгодно. Полное извлечение урана с коэффициентом очистки от у- активности I30 достигается экстракцией из раствора с высаливателем состава: нитрат кальция 5 М, уранилнитрат 0,8 М, азотная кислота 0,5 М, бихромат калия 0,03 М. Результаты радиохимического анализа исходного раствора из органических растворов, полученных экстракцией как в присутствии высаливателя, так и без него, приведены в табл. 8. Из нее следует, что основным осколком, переходящим в органическую фазу, является цирконий.

Для сокращения объема сбросного активного раствора высаливателя ставились општы по его многократному использованию и влиянию все увеличивающейся активности исходного раствора на очистку. После каждой экстрокции высаливатель — нитрат кальция, содержащий почти всю суммарную активность исходного раствора, поступал на приготовление исходного раствора для следующей экстракции. Коэффициенты очистки от у — активности при 5 последовательных экстракциях, как видно из табл.9, остаются практически постоянными.

Другим способом сокращения количества высаливателя является продварительное извлечение части урана и плутония из растворов без высаливателя, насыщенных уранилнитратом. Проводился 5-цикличный процесс, каждый цикл которого состоял из 3 последовательных экстракций из раствора без высаливателя с упаркой оставшегося воднего раствора после экстракции.

После 3-й экстракции оставшийся водный раствор насыщался нитратом кальция, после чего производилось уже полное извлечение урана и плутония. Сбросный раствор высаливателя, содержащий почти всю суммарную исходную активность, использовался для приготовления раствора к 4-й экстракции следующего цикла.

Суммарный коэффициент очистки от у- активности по всему циклу имел величину 100. В табл. 10 приводятся коэффициенты очистки урана от у- активности при 4-й экстракции (в присутствии высаливателя) каждого цикла. Наблюдается последовательное воэрастание коэффициента очистки, что, по-видимому, объясняется уменьшением доли хорошо извлекаемых компонент суммарной осколочной активности, так как с оборотным высаливателем следуют наименее извлекаемые осколки.

Полученный в результате такой экстракции органический раствор промывался 5 М раствором нитрата кальция, что давало дополнительный коэффициент очистки, равный 7. Восстановительная реэкстракция плутония дают соответственно коэффициенты очистки от χ — активности 4 и 4. Очистка может быть повышена, если вместо раствора нитрата кальция использовать для проимени разновесный водный раствор состава: нитрат кальция 5,1М, уранилнитрат 0,4 М, бихромат калия 0,05 М. Коэффициент очистки при первой промывке имеет величину 30-40, при второй 3-4, при третьей 1,5 -3,0 и т.д.

Проведение свыше 5-7 промывок неэффективно.

Таблица 8

Радиохимический состав осколочной активности при проведении окислительной экстракции смесью дибутилового этира с четырех-хлористым углеродом из растворов, настщенных уранилнитратом, и из растворов с высаливателем

Элемент	Радиохими	ческий сост	тав активности в % от суммарно					
	Исходного	о раствора	полученн экстракц	раствора ого путем ии из рас з высали-	СТвора, полу-			
	β	8	B	8	By			
NB Zr Ru P.3. Cs Sr	I3 I8 5 55 I,0 I5	45 32 4,2 2,3 I,5	0 62 6,0 4,0 0,2 0,1	0,3 0,2	0 4,0 83 85 3,0 2,0 3,0 0,1 I,0 0,5			

Таблица 9

Коэффициенты очистки урана от **у** — активности при 5 последовательных экстракциях смесью дибутилового эфира с четырех-хлористым углеродом с применением оборотного высаливателя

№ экстракци и	Суммарный коэффициент очистки урана от у — активности		
1	34		
2	31		
3	32		
4	33		
5	25		

Таблица 10

Коэффициенты очистки урана от у- активности в 5-цикличном процессе извлечения урана с применением оборотного высаливателя

№ цикла	Коэффициент очистки при 4-й экстракции (с высаливателем) на единицу веса урана
1	1200
2	3300
3	11300
4	38000
5	21000

Полученные данные говорят о том, что метод экстракции урана и плутония диэтиловым эфиром или смесью дибутилового эфира с четыреххлористым угле родом может быть применен для отделения этих элементов от осколков деления. Наиболее полно проходит отделение урана и плутония от цезия и большинства редкоземельных элементов. Наиболее трудно отделимыми от урана и плутония элементами являются цирконий и рутений.

Литература

- Ерюс. Доклад на Женевской конференции № 719 (1955).
- 2. Fletcher J.M.Prog. Nucl. Chem. Ser. III, 1, 4, 1956
- 3. Wells R.C. J. Wash. Acad. Sci., 1930, 20,146
- 4. Bachelet M., Cheylan E.J. Chem. Phys., 1947, 44, 245
- 5. Bock R., Bock E.Z. anorg.allg.Chem., 1950, 263, 196
- 6. Hillebrand W.F. U.S.Geol.Surv.Bull., 1891, 78,47
- 7. Rollier M. Gazz.chim.ital.,1954, 84, 649